

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年4月1日 (01.04.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/027770 A1

(51) 国際特許分類: G11B 7/24, 7/26

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011809

(22) 国際出願日: 2003年9月17日 (17.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-271122 2002年9月18日 (18.09.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宇野 真由美 (UNO,Mayumi) [JP/JP]; 〒567-0868 大阪府茨木市沢良宜西3-5-20-105 Osaka (JP). 西内 健一 (NISHI-UCHI,Kenichi) [JP/JP]; 〒573-1135 大阪府枚方市招提平野町6-22 Osaka (JP). 児島 理恵 (KOJIMA,Rie) [JP/JP]; 〒571-0030 大阪府門真市末広町35-7-402 Osaka (JP). 山田 昇 (YAMADA,Noboru) [JP/JP]; 〒573-1104 大阪府枚方市楠葉丘1-4-2 Osaka (JP).

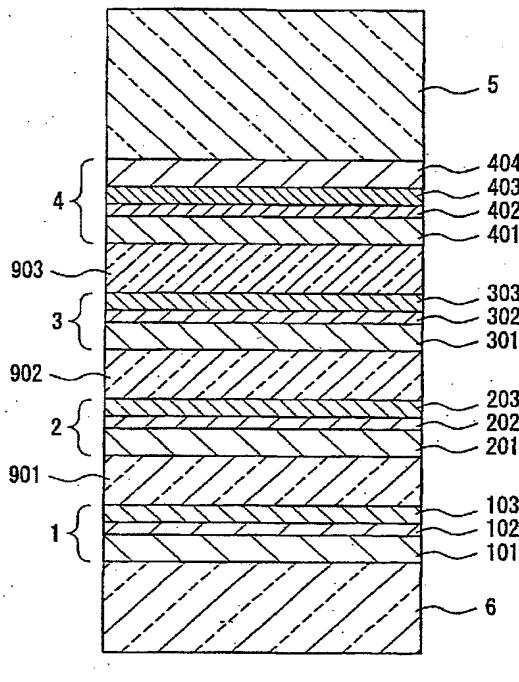
(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54)発明の名称: 光学情報記録媒体とその製造方法



(57) Abstract: An optical information recording medium including at least m information layers (m; an integer of at least 2), each information layer including a recording layer that irreversibly changes between an A state and a B state optically different from each other. When m information layers are counted as 1st to m-th information layers with one closest to a laser beam incident side first, a recording layer contained in a j-th information layer (j; an integer satisfying  $1 \leq j \leq m-1$ ) is a j-th recording layer; and when the transmittance of the j-th information layer when in an A state is  $T_{Aj}$  (%) and the transmittance of the j-th information layer when in a B state is  $T_{Bj}$  (%), the j-th information layer satisfies the relation,  $0 \leq |T_{Aj}-T_{Bj}| / (T_{Aj}, T_{Bj})_{max} \leq 0.10$  (where  $(T_{Aj}, T_{Bj})_{max}$  is a value given by whichever is larger,  $T_{Aj}$  or  $T_{Bj}$ ). In addition, at least one recording layer out of 1st to (m-1)-th recording layers is formed of a material different in complex refractive index ( $n - ik$ , where n is refractive index and k extinction factor) from that of an m-th recording layer.

(57) 要約: 本発明の光学情報記録媒体は、少なくともm層(mは、2以上の整数である。)の情報層を含み、各情報層は、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化する記録層を含む。m層の情報層をレーザー光入射側から第1～第mの情報層とした場合、第jの情報層(jは、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。)に含まれる記録層を第jの記録層、第jの記録層が状態Aであるときの第jの情報層の透過率を $T_{Aj}$ （%）、第jの記録層が状態Bであるときの第jの情報層の透過率を $T_{Bj}$ （%）とすると、第jの情報層は $0 \leq |T_{Aj}-T_{Bj}| / (T_{Aj}, T_{Bj})_{max} \leq 0.10$ （但し、 $(T_{Aj}, T_{Bj})_{max}$ とは、 $T_{Aj}$ と $T_{Bj}$ のうち大きい方の値のことである。）の関係を満たす。さらに、第1～第m-1の記録層のうち少なくとも1つの記録層が、第mの記録層と複素屈折率(屈折率をn、消衰係数をkとしたときの $n - ik$ )の異なる材料にて形成されている。

WO 2004/027770 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NL,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI 特許 (BE, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイドスノート」を参照。

## 明細書

## 光学情報記録媒体とその製造方法

## 技術分野

本発明は、レーザー光の照射等の光学的な手段を用い、高密度、高速度での情報の記録再生が可能な光学情報記録媒体とその製造方法とに関するものである。  
5

## 背景技術

大容量で、高速度での情報の記録再生が可能な情報記録媒体として、光磁気記録媒体や相変化形記録媒体等の光学情報記録媒体が知られている。これらの光学情報記録媒体は、記録材料にレーザー光を局所的に照射することにより生じる記録材料の光学特性の違いを記録として利用したものである。これらの光学情報記録媒体は、必要に応じてランダムアクセスが可能であり、かつ可搬性にも優れるという大きな利点を有しているため、近年ますますその重要性が高まっている。例えばコンピュータを通じた個人データや映像情報等の記録や保存、医療分野、学術分野及び家庭用ビデオテープレコーダーの置き換え等、様々な分野での需要が高まっている。現在、これらの光学情報記録媒体について、アプリケーションの高性能化や画像情報の高性能化に伴い、さらに大容量化、高密度化、高速化を達成することが求められている。  
10  
15  
20

さらなる高密度化を達成する手段の1つとして、複数の情報層を有する光学情報記録媒体が提案されており、例えば、追記型の材料を用いて形成された情報層を2層積層する技術等が提案されている（例えば、国際公開第98/09823号パンフレット参照。）。

しかし、このような2層以上の情報層を含む光学情報記録媒体を実現

しようとするとき、レーザー光入射側からみて奥に位置する（レーザー光が入射する面から遠くに配置された）情報層に対して情報の記録再生を行う際、より手前（レーザー光入射側）に位置する情報層の影響を受ける可能性がある。即ち、手前の情報層の透過率が記録の有無によって変化する場合、手前の情報層を透過したレーザー光で奥に位置する情報層に対して情報の記録再生を行うと、レーザー光が透過する部分が情報層の記録部か未記録部かによって奥の情報層へ到達するレーザー光量が異なるために、正確な信号の記録及び再生が困難になる。これは、積層する情報層の層数が増すほど大きい問題となる。特に、追記型の光学情報記録媒体の中には、一情報層の透過率を例えば70%以上といった非常に高い値に設計できるものもあり、複数の情報層を積層して多層構造とすることが好ましいが、上記のような記録の有無による透過率差が生じる場合、実用上、多層構造の実現が困難となる。

以上のような問題に対し、例えば、手前に位置する情報層の記録部と未記録部との透過率差を小さくし、かつ手前の情報層の透過率を高く設計することによって、手前の情報層の記録の有無に関わらず奥の情報層への正確な記録再生を可能とする光学情報記録媒体が提案されている。このような光学情報記録媒体においては、情報層の記録部と未記録部との透過率差を小さく設計するための手段として、情報層に含まれる保護層の膜厚を調節する方法を用いている。

しかし、情報層に含まれる保護層の膜厚調節のみでは情報層の記録部と未記録部との透過率差を小さくできない記録材料も存在し、このような記録材料を用いる場合は上記のような技術を利用できない。

## 25 発明の開示

本発明の光学情報記録媒体は、基板と、前記基板上に設けられた少な

くともm層（mは、2以上の整数である。）の情報層とを含む光学情報記録媒体であって、前記m層の情報層は、それぞれ、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化する記録層を含んでおり、前記m層の情報層をレーザー光入射側から第1～第mの情報層とした場合において、第jの情報層（jは、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。）に含まれる記録層を第jの記録層とし、前記第jの記録層が状態Aであるときの前記第jの情報層の透過率をTAj（%）、前記第jの記録層が状態Bであるときの前記第jの情報層の透過率をTBj（%）とすると、第jの情報層は、

$$10 \quad 0 \leq |TAj - TBj| / (TAj, TBj)_{\max} \leq 0.10$$

（但し、（TAj, TBj）maxとは、TAjとTBjのうち大きい方の値のことである。）

の関係を満たし、第1～第m-1の記録層のうち少なくとも1つの記録層は、第mの情報層に含まれる第mの記録層とは複素屈折率（屈折率をn、消衰係数をkとしたときのn-ik）が異なる材料にて形成されていることを特徴としている。

本発明の光学情報記録媒体の製造方法は、基板上に複数の情報層が設けられた光学情報記録媒体を製造する方法であって、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化し得る記録層を含む情報層を形成する工程を少なくともm工程（mは、2以上の整数である。）含み、前記m工程において形成される情報層をレーザー光入射側から第1～第mの情報層とした場合において、レーザー光入射側からj番目に配置されている情報層を第jの情報層（jは、 $1 \leq j \leq m-1$ を満たす整数である。）、前記第jの情報層に含まれる記録層を第jの記録層とし、前記第jの記録層が状態Aであるときの前記第jの情報層の透過率をTAj（%）、第jの記録層が状態Bであるときの第jの情報層の透過

率を  $T_B j$  (%) とすると、第  $j$  の情報層が、

$$0 \leq |T_A j - T_B j| / (T_A j, T_B j)_{\max} \leq 0.10$$

(但し、 $(T_A j, T_B j)_{\max}$  とは、 $T_A j$  と  $T_B j$  のうち大きい方の値である。)

5 の関係を満たすように、第 1 ~ 第  $m-1$  の記録層のうち少なくとも 1 つの記録層を、第  $m$  の情報層に含まれる第  $m$  の記録層の材料とは複素屈折率（屈折率を  $n$ 、消衰係数を  $k$ としたときの  $n - ik$ ）が異なる材料にて形成することを特徴としている。

## 10 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の光学情報記録媒体の一例を示す断面図である。

図 2 は、本発明の光学情報記録媒体の他の例を示す断面図である。

図 3 は、本発明の光学情報記録媒体に対して情報の記録再生を行う際に用いられる情報記録再生装置の一例を示す概略図である。

15 図 4 は、本発明の実施例において、第 1 の情報層を通して第 2 の情報層を再生した際の再生信号を示す図である。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明の光学情報記録媒体は、光学的に互いに異なる状態 A と状態 B との間を非可逆的に変化し得る記録層のうち、最も遠くに配置された記録層とそれより手前の記録層のうち少なくとも一つの記録層とで複素屈折率を異ならせ、情報層における透過率差を小さくしているので、少なくとも二つの情報層が追記型の記録層を含む光学情報記録媒体において、正確な信号の記録再生を実現できる。なお、追記型の記録層は透過率を非常に高く設計できるものが多く、多層に積層することが可能となる場合が多い。このため、多層構造が実現可能な追記型の記録層を含む光

光学情報記録媒体について、本発明の光学情報記録媒体が好適に用いられる。

本発明の光学情報記録媒体においては、第mの記録層が前記状態Aであるときと前記状態Bであるときとの屈折率の差を $\Delta n_m$ 、消衰係数の差を $\Delta k_m$ 、第jの記録層が前記状態Aであるときと前記状態Bであるときとの屈折率の差を $\Delta n_j$ 、消衰係数の差を $\Delta k_j$ とすると、第1～第m-1の情報層のうち少なくとも一つの情報層が、

$$|\Delta n_m| + |\Delta k_m| > |\Delta n_j| + |\Delta k_j|$$

の関係を満たすことが好ましい。これにより、情報層における透過率差を容易に小さくできる。

本発明の光学情報記録媒体においては、第jの情報層が、

$$(T_{A,j} + T_{B,j}) / 2 \geq 50$$

の関係をさらに満たすことが好ましい。レーザー光入射側からみて遠くに配置された情報層に対しても、信号の記録再生をより正確に行なうことができるからである。

本発明の光学情報記録媒体においては、第1～第mの記録層のうち少なくとも一つが酸化物を含む追記型であることが好ましい。これにより組成を調整することで情報層の高い透過率を実現できる。

本発明の光学情報記録媒体においては、第1～第mの記録層のうち少なくとも一つが、Te-O-M (Mは、金属元素、半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。)を含む追記型であってもよく、第1～第mの記録層の全てがTe-O-Mを含んでいてもよい。これにより、大きい信号振幅と高い透過率とを両立可能な光学情報記録媒体を実現できる。また、このとき、第1～第mの記録層のうち少なくとも一つは、他の記録層のうち少なくとも一つと、酸素原子含有濃度が異なることが好ましく、よりレーザー光入射側に近い位

置に配置された記録層ほど酸素原子含有濃度が小さいことがより好ましい。これにより、手前に位置する情報層の記録状態と未記録状態との透過率差を容易に小さくできることに加え、手前の情報層の透過率を容易に高く設定できる。

5 本発明の光学情報記録媒体においては、第1の記録層のM原子含有濃度を、第2～第mの記録層におけるM原子含有濃度よりも大きくしてもよい。これにより、手前に位置する情報層の記録状態と未記録状態との透過率差を容易に小さくできることに加え、手前の情報層の透過率を容易に高く設定できる。

10 本発明の光学情報記録媒体においては、第1～第mの記録層のうち少なくとも一つが、Sb-O、Sb-Te-O、Ge-O、Sn-O、In-O、Zn-O、Ga-O、Mo-O、W-O及びTi-Oから選ばれる少なくとも一つを含んでいてもよい。これにより、大きい信号振幅と高い透過率との両立が可能となる。

15 本発明の光学情報記録媒体においてmを4以上とすることは、大容量の記録媒体を実現できるので好ましい。また、mが4の場合は、

$$(T A 1 + T B 1) / 2 \geq 80, \text{かつ},$$

$$(T A 2 + T B 2) / 2 \geq 70, \text{かつ},$$

$$(T A 3 + T B 3) / 2 \geq 70$$

20 の関係を満たすことが好ましい。但し、TA1、TB1は第1の情報層の透過率、TA2、TB2は第2の情報層の透過率、TA3、TB3は第3の情報層の透過率である。これにより、より奥に位置する情報層へ十分なレーザー光量を到達させることができる。

本発明の光学情報記録媒体においては、第1～第mの記録層の厚さが  
25 80 nm以下であることが好ましい。より高透過率の情報層を実現しやすく、さらに、隣接マークへの熱的な影響を抑制できるからである。

本発明の光学情報記録媒体は、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を可逆的に変化し得る記録層を含む情報層をさらに含んでいてよい。これによれば、種々のアプリケーションへの応用が可能な光学情報記録媒体が実現できる。

5 また、本発明の光学情報記録媒体の製造方法によれば、本発明の光学情報記録媒体を作製できる。例えば、前記m工程のうち少なくとも1つの工程において、少なくともTe及びM（Mは、金属元素、半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。）を含むターゲットと、少なくとも酸素ガスを含む成膜ガスとを用いて  
10 反応性スパッタリングにより、Te-O-Mを含む追記型の記録層を作製することもできる。

以下、本発明の実施の形態について、より具体的に図面を参照しながら説明する。

図1には、基板5と光透明層6との間に、レーザー光入射側から順に  
15 第1の情報層1、第2の情報層2、第3の情報層3及び第4の情報層4が中間層901、902、903を介して積層された光学情報記録媒体の一例が示されている。本実施の形態においては、基板5はレーザー光入射側と反対側に配置され、光透明層6はレーザー光入射側に配置されている。レーザー光入射側からみてより近い位置に配置されている情報層は、より遠い位置に配置されている情報層へレーザー光を到達させる必要があるため、光透過性を有することが必要である。従って、本実施の形態の光学情報記録媒体では、第1～第3の情報層1～3は光透過性を有している。また、第4の情報層4は、第1～第3の情報層1～3を透過した光で情報の記録再生を行うため、高い記録感度を有することが  
20 好ましい。  
25 第1の情報層1には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層

101、第1の記録層102及び保護層103が含まれている。第2の情報層2には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層201、第2の記録層202及び保護層203が含まれている。第3の情報層3には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層301、第3の記録層302及び保護層303が含まれている。第4の情報層4には、レーザー光入射側から順に配置された、保護層401、第4の記録層402、保護層403及び反射層404が含まれている。

基板5及び光透明層6は、光学情報記録媒体を傷や酸化から保護する役割を担う保護材である。光透明層6は、レーザー光を第1～第4の情報層1～4に到達させる必要があるため、レーザー光に対して透明な材料、或いは光吸収が生じたとしても無視できる程度に小さい材料（例えば、光吸収率10%以下の材料）を用いて形成される。本実施の形態においては、レーザー光を光透明層6の側から入射するが、基板5の側からレーザー光の入射を行ってもよい。この場合は、基板5についても同様にレーザー光に対して透明な材料を用いる必要がある。

基板5及び光透明層6の材料の例としては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクレート、ポリオレフィン系樹脂等の各種の樹脂、またはガラス等が挙げられる。

光透明層6としては、その膜厚がむらなく所定の膜厚範囲内となるよう作製できればよく、例えば、成形等により所定の形状に作製した基板、シート状のものを所定の形状となるように加工したもの、または記録再生に用いるレーザー光に対して透明な紫外線硬化樹脂等を用いることができる。ここでいう光透明層6とは、後に述べる保護層101からみてレーザー光入射側に作製されている透明な層全体を指すものとする。例えば、透明なシートを透明な紫外線硬化樹脂によって貼り合わせた場合、これらの全体を光透明層6と称することとする。

光透明層6及び基板5の少なくともいずれか一方には、情報層と接する側の表面に、レーザー光を導くための案内溝またはピットが形成されていることが好ましい。

保護層101、103、201、203、301、303、401、  
5 403は、第1～第4の記録層102、202、302、402の保護と、これらの記録層での効果的な光吸収を可能にするといった光学特性の調節と、を主な目的として設けられる。保護層101、103、201、203、301、303、401、403の材料としては、例えば、ZnS等の硫化物、ZnSe等のセレン化物、Si-O、Al-O、  
10 Ti-O、Ta-O、Zr-O、Cr-O等の酸化物、Ge-N、Cr-N、Si-N、Al-N、Nb-N、Mo-N、Ti-N、Zr-N、Ta-N等の窒化物、Ge-O-N、Cr-O-N、Si-O-N、Al-O-N、Nb-O-N、Mo-O-N、Ti-O-N、Zr-O-N、Ta-O-N等の窒酸化物、Ge-C、Cr-C、Si-C、Al-C、Ti-C、Zr-C、Ta-C等の炭化物、Si-F、Al-F、Ca-F、La-F等の弗化物、その他の誘電体、またはこれらの適当な組み合わせ（例えば、ZnS-SiO<sub>2</sub>等）等、上記目的が達成可能な材料を用いる。

反射層404は、Au、Ag、Cu、Al、Ni、CrまたはTi等の金属、或いはこれらの金属から適宜選択された金属の合金より形成することができる。反射層404は、放熱効果や記録層402での効果的な光吸収等の光学的効果を得るために設けられる。その膜厚は1nm以上であることが好ましい。これは、反射層404の膜厚を1nm以上とすると膜を均一な層状にすることができる、より高い放熱効果及び光学的効果を得られるからである。なお、本実施の形態においては、第4の情報層4にのみ反射層404が設けられた構成であるが、第1～第3の

情報層 1～3 のいずれか、または全てに反射層が設けられていてもよいし、第 4 の情報層 4 に反射層 404 が設けられていてもよい。一般に、反射層を設けると情報層の透過率は低下するが、上記で述べた放熱効果や光学的効果により、高い信号品質を容易に得ることができる。このため、レーザー光の入射側に位置する第 1～第 3 の情報層 1～3 については、反射層を設けるかどうか適宜設計を行うことが必要であり、反射層を設けた場合は、その厚さを例えば 10 nm 以下といった非常に薄い膜厚とすることにより、情報層の高い透過率を保つ工夫をすることが必要である。

10 中間層 901、902、903 は、第 1 の情報層 1～第 4 の情報層 4 を光学的に分離するために設ける層であり、レーザー光に対して透明な材料からなる。具体的には、紫外線硬化樹脂等を用いることができる。中間層 901～903 の膜厚は、第 1～第 4 の情報層を互いに分離可能な程度に厚く、かつ 4 つの情報層が対物レンズの集光可能な範囲内となるような膜厚とすればよい。3 層以上の情報層を積層する場合は、それの中間層を互いに異なる厚さとすることが好ましい。なぜなら、中間層が同じ厚さの場合、情報層の位置が等間隔となり、レーザー光入射側からみて最も遠い情報層を記録再生する際に、手前に位置する情報層でレーザー光が焦点を結びうるため、クロストークが生じる可能性があるためである。

第 1～第 4 の記録層 102、202、302、402 は、光学特性が異なる 2 つ以上の状態間（状態 A と状態 B）をとりうる材料より形成される。本実施の形態においては、これら記録層のうち少なくとも 2 層以上について、この異なる状態 A と状態 B との間を非可逆的に変化しうる追記型の記録材料（1 回のみ書き込み可能な材料）を用いる。これら記録層全てに追記型の材料を用いてよい。記録層 4 層のうち 2 層または

3層に追記型の材料を用いる場合は、それ以外の記録層に書き換え型の材料を用いればよい。この場合、消去したくない情報と書き換えしたい情報を、1枚の光学情報記録媒体に共存させることができるために、非常に便利で種々のアプリケーションへの応用が可能な光学情報記録媒体を提供できる。このときは、レーザー光入射側からみて近い位置に配置される記録層に追記型の材料を用いることが好ましい。これは、記録層に酸化物系の追記型の記録材料を用いた場合、高い透過率を容易に実現できるので、多層構造の光学情報記録媒体の設計が容易となるからである。以下では、第1～第4の記録層102、202、302、402の全てに追記型の記録材料を用いる例について説明する。このような材料の中でも、特に酸化物を含む材料は、その組成を調整することにより非常に高い透過率を実現できるので、多層の情報層を含む光学情報記録媒体の記録材料として用いることが望ましい。具体的な好ましい材料例としては、Te-O-Pd、Te-O-Au等のTe-O-M系材料（ただし、Mは、金属元素、半金属元素および半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。）が挙げられる。このようなTe-O-M系の記録材料の記録メカニズムは、次のように考えられる。

Te-O-Mは、成膜直後ではTeO<sub>2</sub>中にTe、Te-MおよびMの微粒子が一様に分散された複合材料である。Te-O-Mにレーザー光を照射すると、膜が溶融され、その結果TeやTe-MやMがより大きな結晶粒子となって析出するため、光学状態が変化し、その差を信号として検出できるというものである。

材料Mは、Teの結晶化を促進させるために添加するものであり、Teと結合を作りうる元素であればこの効果を得ることができる。Teの結晶は、共有結合によってTe原子がらせん状に連なった鎖状構造同士が、弱いファンデルワールス力によってお互いに結びつき合っている構

造をもっている。Teを溶融するには弱いファンデルワールス結合を断ち切ればよいため、Teの融点は約452°Cと比較的低い。しかし、このとき、らせん状に連なった構造が残っているため結晶化速度は遅い。本実施の形態の記録材料においては、Teと結合を作りうる材料Mが添加されているので、材料MとTeとが架橋構造をつくり、前述のTe原子の鎖状構造と異なる構造をもつため、結晶化速度を速めることができるのであると考えている。

材料Mの具体例としては、Pd、Au、Pt、Ag、Cu、Sb、Bi、Ge、Sn、In、Ti、Zr、Hf、Cr、Mo、W、Co、NiおよびZn等から選択される少なくとも一つの元素が挙げられ、これらのうちの複数の元素が含まれる混合物であってもよい。特に、材料Mが、Pd、Au、Pt、Ag、Cu、Sb、Bi、Ge、SnおよびInから選択される少なくとも1つを含む場合、Te原子との架橋構造をより効果的に作ることができるため、より速い結晶化速度を容易に得ることができる。

第1～第4の記録層102、202、302、402に用いる他の好ましい材料例としては、Sb-O、Sb-Te-O、Ge-O、Sn-O、In-O、Zn-O、Ga-O、Mo-O、W-O等の酸化物、またはこれらの混合物が挙げられる。また、穴あけ型の材料、Se-Sb、Se-S等のSe系材料、または、Bi-Cu、Bi-Ge、Si-In等のアモルファス-アモルファス間の層変化を起こす材料等も使用可能である。

第1～第4の記録層102、202、302、402の膜厚は、3nm以上80nm以下であることが好ましい。膜厚を3nm以上とすることにより記録材料が層状になりやすく、良好な信号を得ることできるからである。また、膜厚を80nm以下とすることにより、記録層面内で

の熱拡散を抑制できるので、高密度での記録を行った際に既に書き込まれた隣接マークへ熱的な影響を抑制できるからである。また、第1～第3の記録層102、202、302の膜厚は、第1～第3の情報層1～3の透過率を高く保つことができるという理由から、さらに薄い20nm以下といった膜厚を採用することが好ましい。

第1～第4の情報層1～4は、第1～第4の記録層102、202、302、402の光学的変化により、反射率の変化、位相差変化、レーザー光の吸収率の変化等の光学的に検出可能な変化が生じるように設計される。

10 本実施の形態の光学情報記録媒体において、第1～第3の情報層1～3は、未記録状態（状態A）のときと記録状態（状態B）のときとの透過率の差ができるだけ小さくなるように、第1～第3の記録層102、202、302の材料を変化させている。本実施の形態の光学情報記録媒体において、第j（j=1、2、3）の記録層が状態Aであるときの  
15 第jの情報層の透過率をTAj（%）、第jの記録層が状態Bであるときの第jの情報層の透過率をTBj（%）とすると、第1～第3の情報層1～3では、

$$0 \leq |TAj - TBj| / (TAj, TBj)_{max} \leq 0.10 \cdots (1)$$

20 （但し、(TAj, TBj)maxは、TAj及びTBjのうち大きい方の値である。）

の関係が満たされる。さらに、特に、第1の情報層1については、

$$0 \leq |TA1 - TB1| / (TA1, TB1)_{max} \leq 0.08 \cdots (2)$$

25 の関係を満たすことが好ましい。

上記の関係式（1）を満たすことにより（好ましくは、さらに関係式

(2) を満たすことにより）、レーザー光入射側からみて手前に位置する情報層に信号が記録された状態であっても、手前の情報層の記録の有無に関わらず、奥に位置する情報層へ達するレーザー光量をほぼ等しくすることができる。これにより、正確で安定した記録再生が可能な多層構造の光学情報記録媒体が実現できる。

第1～第3の情報層1～3が上記の関係式(1)を満たすためには、各情報層に含まれる記録層の複素屈折率をうまく調節する必要がある場合が多い。すなわち、各記録層の光学特性の変化量が最も大きく得られる条件（例えば材料の種類、組成比など）において、透過率 $T_A j$ 、 $T_B j$ とが関係式(1)を満たす（透過率差が十分小さくなる）とは限らないため、光学特性の変化量の大きさも確保しつつ、状態Aと状態Bとの間の透過率差を小さくできるように各記録層の条件を調整することが好ましい。本実施の形態においては、第1～第3の記録層102、202、302のうち少なくとも一つが、その複素屈折率が第4の記録層402の複素屈折率と異なるような材料にて形成されている。より好ましくは、第1～第3の記録層102、202、303の全てが、第4の記録層402とは異なる複素屈折率を有する材料にて形成されていることである。第4の情報層4に記録された信号を再生する際は第1～第3の情報層1～3を通過して光量が減衰した光が用いられるため、第4の情報層4は信号強度を大きく設計する必要があり、このため、第4の記録層402は、光学特性の変化が大きい材料にて形成される。これに対し、第1～第3の情報層1～3は、状態Aと状態Bとの間の透過率差を小さく、かつ透過率を大きくとる必要があるが、光学特性の変化量は第4の情報層4よりも小さくてもよい。このため、第1～第3の記録層102、202、302の少なくとも一つ（好ましくは全て）は、その複素屈折率が第4の記録層402と異なるような材料にて形成されている。

具体的には、上記の関係式（1）を満たすように第1～第3の記録層102、202、302と第4の記録層402とで別の種類の材料または組成比の異なる材料を用いて光学設計を行う。特に、レーザー光入射側からみて近い位置に設けられている情報層（本実施の形態においては第5層の情報層1）は、2層目以降の情報層への記録再生時には必ずレーザー光が通過するため、他の層よりも透過率差を小さく保つことが好ましい。

具体的には、第4の記録層402が状態Aであるときと状態Bであるときとの屈折率の差を $\Delta n_4$ 、消衰係数の差を $\Delta k_4$ 、第j（j=1、2、3）の記録層が状態Aであるときと状態Bであるときとの屈折率の差を $\Delta n_j$ 、消衰係数の差を $\Delta k_j$ とすると、第1～第3の記録層102、202、302の少なくとも1つの記録層において、

$$|\Delta n_4| + |\Delta k_4| > |\Delta n_j| + |\Delta k_j| \quad \dots (3)$$

の関係を満たすことが好ましい。これにより、より容易に、上記関係式（1）を満たすように設計できる。

記録層の複素屈折率を、状態Aと状態Bとの間で情報層の透過率差が小さくできるような値に調節するには、記録層の材料の種類やその組成比を調節すればよい。このとき、複素屈折率を調節する目的で、記録層の状態変化を妨げない程度に記録層の主成分とは別の材料を添加してもよい。記録層の主成分以外の添加材料の例としては、Pd、Ptなどの貴金属や、ホウ素、炭素、窒素、酸素、フッ素等の元素、或いはこれらの適当な混合物を用いることが好ましい。Pd、Ptなどの貴金属は、他の材料と比較的に化合物を作りにくいため、記録層の主成分の特性を大きく変化させることなく記録層の複素屈折率を変化させることができる。ホウ素、炭素、窒素、酸素、フッ素等の元素も同様の理由により、添加物として用いることが好ましい。

一般に、第 j の記録層が状態 A であるときの屈折率と消衰係数をそれぞれ  $n_{aj}$ 、 $k_{aj}$ 、状態 B であるときの屈折率と消衰係数をそれぞれ  $n_{bj}$ 、 $k_{bj}$  とすると、 $n_{aj} + k_{aj}$  と  $n_{bj} + k_{bj}$  との大きさが極端に異なる場合、状態 A と状態 B との間での吸収率差が極端に大きくなるため、状態 A と状態 B との間での第 j の情報層の透過率差も大きくなってしまう。すなわち、状態 A と状態 B との間での第 j の情報層の透過率差を小さくすることが比較的困難となる。そこで、状態 A と状態 B との間での第 j の記録層の反射率差を比較的大きく生じさせる記録メカニズムとし、吸収率が大きい状態のときの反射率が低くなるように光学設計すること 10 が透過率差を小さくする点で有利である。

しかし、多層の情報層を積層する場合、比較的手前に位置する情報層では、この反射率差をさほど大きく設計できない場合が多い。例えば、本実施の形態の光学情報記録媒体のように情報層が 4 層の場合、反射率差は 3 ~ 10 % 程度である。これは、奥の情報層を再生する際は複数の情報層を通過した光を用いることにより信号振幅が減衰するので、手前の情報層をこの減衰した信号振幅のレベルに合わせる必要があるからである。そこで、より手前に配置されている情報層については、 $(n_{aj} + k_{aj}) - (n_{bj} + k_{bj})$  の値が小さくなるように設計することが好ましい。状態 A と状態 B との吸収率差が生じにくくなり、その結果、透過率差を小さくできるからである。この点から、次のような関係を満たすように各情報層を作製することが好ましい。

$$(n_{am} + k_{am}) - (n_{bm} + k_{bm}) > (n_{aj} + k_{aj}) - (n_{bj} + k_{bj}) \quad \cdots (4)$$

なお、関係式 (4)において、m は、レーザー光入射側からみて最も奥に配置された情報層（第 4 の情報層 4）に関する屈折率及び消衰係数であることを指す。

第1～第3の情報層1～3においては、状態Aと状態Bとの平均透過率 $((T_A j + T_B j) / 2$ 、但し、 $j = 1, 2, 3$ )を50%以上とすることが好ましい。特に、本実施の形態の光学情報記録媒体のように3層以上の情報層からなる光学情報記録媒体の場合、最も奥に配置された情報層以外の情報層については、平均透過率をさらに高くすることが好ましい。例えば、本実施の形態の光学情報記録媒体については、第1の情報層1の平均透過率を80%以上、第2及び第3の情報層2, 3の平均透過率をともに70%以上とすることにより、4層の情報層4でのバランスを容易にとることができる。

上記の透過率や反射率の光学設計値を求めるには、いわゆるマトリクス法と呼ばれる方法を用いることができる（例えば久保田広著「波動光学」岩波書店、第3章参照）。

各層の複素屈折率は、分光器やエリプソメータ等を用いて実測できる。測定サンプルとしては、SiやSiO<sub>2</sub>等の適切な基板上に、測定したい材料にて、複素屈折率の測定が可能な厚みの膜を作製したものを用いればよい。各層の材料の同定は、ESCA(電子分光法)、AES(オージェ電子分光法)、SIMS(2次イオン質量分析)等の分析手法を用いて行い、これと同等の材料となるように測定サンプルを作製すればよい。

透過率は、透明基板上に測定したい情報層を成膜したものを用いて分光器で測定することができる。また、基板上的一部分の領域のみに、レーザー入射側からみて手前の情報層として測定したい情報層を成膜し、その後一定の反射率を有する適當な情報層を奥側に作製した後、評価ドライブで奥の情報層の反射光量が、手前の情報層の有無によってどの程度低下するかを調べることにより測定することもできる。

なお、本発明の光学情報記録媒体は図1に示した構成に限定されるものではなく、種々の構成に適用可能である。例えば、第1～第4の記録

層 102、202、302、402 の何れかに接する界面層を新たに付加してもよく、保護層 101、103、201、203、301、303、401、403 を 2 層の保護層で形成してもよい。特に追記型の記録材料を用いる場合、保護層 101、103、201、203、301、303、401、403 のいずれかを必要に応じて設けない構成としてもよい。また、図 1 に示した光学情報記録媒体の 2 つを基板 5 どうしで貼り合わせ、両面からレーザー光を入射する構成としてもよい。本発明は、その他種々の構成に適用することが可能である。

また、本実施の形態においては 4 層の情報層が積層された光学情報記録媒体を示したが、積層される情報層の数はこれに限定されず、積層される情報層の数が異なる場合でも同様に記録層に用いる材料の調節により透過率差を小さく設計することができる。例えば、図 2 に示すような、2 層の情報層（第 1 の情報層 11 及び第 2 の情報層 12）が積層された構造であってもよい。図 2 に示す光学情報記録媒体は、基板 5 と基板 6 との間に、レーザー光入射側から順に第 1 の情報層 11、中間層 901 及び第 2 の情報層 12 が積層された構造である。第 1 の情報層 11 及び第 2 の情報層 12 は、レーザー光入射側と反対側に反射層 104、204 がさらに設けられていること以外は、図 1 に示す光学情報記録媒体の第 1 の情報層 1 及び第 2 の情報層 2 と同様の膜構造を有している。また、図 1 に示した光学情報記録媒体と同様、図 2 に示す光学情報記録媒体では、第 1 の記録層 102 及び第 2 の記録層 202 は、追記型で、上記関係式（1）を満たすように複素屈折率が互いに異なる材料にて形成されている。なお、反射層 104、204 は、図 1 に示した光学情報記録媒体の反射層 404 と同様の材料を用いて形成できる。

次に、図 1 に示す本実施の形態の光学情報記録媒体を製造する方法について述べる。本実施の形態の光学情報記録媒体を構成する多層膜を作

製する方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の方法の適用が可能である。成膜ガスには、Ar、Kr等の希ガス等、成膜可能なガスを用いればよい。例えばスパッタリング法を用いる場合、希ガスに微量の窒素または酸素等を混合したガスを用いて反応性スパッタリングを行うこともできる。

保護層101、103、201、203、301、303、401、403を構成する主成分として窒化物、酸化物または窒酸化物を用いる場合、反応性スパッタリング法を適用すると良好な膜質の膜が得られる場合が多いため好ましい。例えば、保護層101、103、201、203、301、303、401、403をSi-Nにて形成する場合、Siを少なくとも含む材料をターゲットとし、成膜ガスとして、希ガスと窒素との混合ガス、希ガスとN<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>等の窒素原子を含むガスとの混合ガス、希ガスと上記の窒素原子を含むガスの適当な組み合わせで構成されるガスとの混合ガスを用いてもよい。

また、第1～第4の記録層102、202、302、402や保護層101、103、201、203、301、303、401、403を作製する際、希ガスと微量の窒素、或いは微量の酸素との混合ガスを用いてもよい。特に書き換え型の材料からなる記録層を成膜する工程においては、希ガスに窒素を混合したガスを用いることが好ましい。この場合、記録層の熱伝導率を低下させることができるので、レーザー光照射時の記録層の膜面内での熱拡散を抑制させることができ、隣接消去（熱の面内方向への拡散による隣接する記録マークの消去）を抑制できる。またこの場合、膜の強度が高まることにより、可逆的変化を起こす記録材料の場合は繰り返し記録特性が向上するという利点もある。

書き換え可能な情報層を形成するために相変化形記録材料を用いる場合、光学情報記録媒体を製造した後または製造工程の途中に、記録層を

結晶状態に変化させるために強いレーザー光を照射する等のエネルギー照射工程をさらに含むことが一般的である。これにより、情報記録の書き換えが初回から容易に可能となる。但し、この結晶化工程を省略するために、記録層を成膜した直後の状態が結晶状態となるように、記録層 5 を結晶化しやすい材料とするか、或いは記録層を成膜する工程の前に、結晶化成膜が可能な記録材料を薄く成膜した後に記録層を成膜する等の方法をとることが好ましい。

多層の情報層を積層した光学情報記録媒体では、全ての情報層を初期化させる工程は層数が増すほど複雑になり、フォーカス動作の安定性を 10 十分に得ることが困難となる場合がある。このような場合、記録層を結晶化成膜することが好ましい。このとき、記録層を結晶化させる工程を省略することができコスト削減が可能となるばかりでなく、結晶化工程を経ることによって他の情報層に余計な熱ダメージを与えることがない点でも好ましい。記録層を成膜後に結晶にするためには、例えば、記録 15 層を成膜する工程の前に、Sb や Sn-Te、Bi-Te 等の成膜直後が結晶である材料を成膜する工程を設けることにより実現できる。

本実施の形態の光学情報記録媒体の各層の作製順序は、基板 5 上に、反射層 404 側から順に保護層 401 まで成膜し、さらに、紫外線硬化樹脂等にて形成した中間層 903 に溝形状を転写した後、同様に第 3 の情報層 3、中間層 902、第 2 の情報層 2、中間層 901 及び第 1 の情報層を順に形成していくべき。光透明層 6 は、基板 5 上に第 4 ~ 第 1 の情報層 4 ~ 1 まで作製したものに、例えば、接着樹脂を片面に有する基材を貼り合わせる、またはシート状の基材を紫外線硬化樹脂によって貼り合わせる等により形成してもよい。また、光学情報記録媒体の別の作製方法として、基板 5 上に第 4 の情報層 4 と第 3 の情報層 3 とを同様の方法で順に形成したものと、光透明層 6 上に溝形状を転写した後に第 25

1 の情報層 1 と第 2 の情報層 2 とを順に形成したものとを、中間層 9 0  
2 を介して貼り合わせる方法をとることもできる。

次に、以上のようにして形成した光学情報記録媒体の記録再生方法の一例について述べる。図 3 に、本実施の形態の光学情報記録媒体が光ディスク 2 4 である場合に、この光ディスク 2 4 に対して情報の記録再生を行う際に用いられる情報記録再生装置の一例の概略を示す。信号の記録、再生及び消去が可能な情報記録再生装置には、レーザー光源 2 0 と、対物レンズ 2 1 を搭載した光ヘッドと、レーザー光を照射する位置を所定の位置へと導くための駆動装置 2 2 と、トラック方向及び膜面に垂直な方向の位置を制御するためのトラッキング制御装置（図示せず）及びフォーカシング制御装置（図示せず）と、レーザーパワーを変調するためのレーザー駆動装置（図示せず）と、光ディスク 2 4 を回転させるための回転制御装置 2 3 とが設けられている。

信号の記録、消去及び再生は、まず光ディスク 2 4 を回転制御装置 2 3 用いて回転させ、レーザー光を光学系により微小スポットに絞りこんで光ディスク 1 4 へ照射することにより行う。信号の再生の際には、信号の記録時及び消去時のパワーレベルよりも低く、そのパワーレベルでのレーザー光の照射によって記録マークの光学的な状態が影響を受けず、かつその照射によって光ディスク 2 4 から記録マークの再生のために十分な光量が得られるパワーのレーザービームを照射し、得られる光ディスク 1 4 からの信号を検出器（図示せず）で読みとることによって行う。

#### [実施例]

以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本実施例は本発明を限定するものではない。

#### （実施例 1）

実施例 1 では、図 1 に示した光学情報記録媒体を作製した。本実施例の光学情報記録媒体においては、第 1 ~ 第 4 の記録層 102、202、302、402 を全て Te-O-Pd の追記型の材料で形成し、各情報層に含まれる記録層で組成比を変化させることにより各情報層の透過率差が種々の値をとるようにした。本実施例の光学情報記録媒体では、成膜直後の状態（以下 as depo. 状態という）が未記録状態であり、適正なレーザーパワーでマークの記録を行うと、マーク部分の反射率が下がった。このとき、マーク部は結晶状態であった。すなわち、本実施例の光学情報記録媒体においては、as depo. 状態及び結晶状態が、それぞれ、  
10 状態 A 及び状態 B に対応する。

本実施例の光学情報記録媒体の作製方法は以下の通りである。

基板 5 として厚さ 1.1 mm、直径 120 mm のディスク状ポリカーボネート板を用い、表面にスパイラル状の幅 0.16 μm、溝のピッチが 0.32 μm、深さ 20 nm の溝を形成した。保護層 101、103、201、203、301、303、401、403 は全て、ZnS に SiO<sub>2</sub> を混合した材料 (ZnS: 80 mol %, SiO<sub>2</sub>: 20 mol %)、反射層 404 は、Al-Cr を用いて作製した。基板 5 の溝が形成された表面上に、スパッタリング法により第 4 の情報層 4 を反射層 404 側から順次成膜した。次に、中間層 903 として、保護層 401 表面上に紫外線硬化樹脂を塗布し、基板 5 と同様の溝を表面に転写して硬化させることにより形成した。次に、第 3 の情報層 3、中間層 902、第 2 の情報層 2、中間層 901、第 1 の情報層をこの順で同様の方法を用いて形成した。最後に、ポリカーボネートからなるシートを紫外線硬化樹脂により接着することにより光透明層 6 を形成した。

25 表 1 には、各媒体サンプルに含まれる各層の膜厚とその光学特性が示されている。また、表 2 には、各媒体サンプルの記録層の組成比が示さ

れている。

5

10

15

20

25

23

10

15

20

25

Cr

(表1)

媒体番号	情報層番号	各層の膜厚 [nm]				記録層				記録層の光学定数				各情報層単独での光学特性				積層での光学特性	
		下保護層	記録層	上保護層	反射層	naj	kaj	ncj	kcj	Rc (%)	Rc (%)	△R (%)	Ta (%)	Tc (%)	(Ta+Tc)/2 (%)	(Ta+Tc)/Ta (%)	eff. Ra (%)	eff. ΔR (%)	
(0)	4	44	20	33	40	22scem	2.5	0.38	2.0	1.10	30	7	23	1	1	1.0	-	4.6	3.5
	3	22	15	11	0	22scem	2.5	0.38	2.0	1.10	9	3	6	74	63	68.5	0.15	2.9	1.9
	2	17	10	6	0	22scem	2.5	0.38	2.0	1.10	8	3	5	78	69	73.5	0.12	4.8	3.0
(1)	1	11	8	6	0	22scem	2.5	0.38	2.0	1.10	6	3	3	82	73	77.5	0.11	6.0	3.0
	4	44	20	33	40	22scem	2.5	0.38	2.0	1.10	30	7	23	1	1	1.0	-	4.4	3.4
	3	22	15	11	0	22scem	2.5	0.38	2.0	1.10	8	2	6	70	64	67.0	0.09	2.6	2.0
(2)	2	22	10	11	0	16scem	2.5	0.50	2.0	1.00	9	4	5	75	72	73.5	0.04	5.5	3.0
	1	11	8	3	0	16scem	2.5	0.50	2.0	1.00	5	2	3	80	76	78.0	0.05	5.0	3.0
	4	55	20	33	40	26scem	2.5	0.25	2.0	1.00	30	6	24	1	1	1.0	-	4.1	3.3
(2)	3	22	15	22	10	24scem	2.5	0.30	2.0	1.05	16	8	8	66	61	63.5	0.08	5.4	2.7
	2	22	10	11	0	22scem	2.5	0.38	2.0	1.10	9	4	5	77	72	74.5	0.06	5.5	3.0
	1	11	8	3	0	16scem	2.5	0.50	2.0	1.00	5	2	3	80	76	78.0	0.05	5.0	3.0

(表2)

媒体番号	記録層番号	組成比(at%)		
		Te	O	Pd
5 (0)	第4の記録層	36.0	54.0	10.0
	第3の記録層	36.0	54.0	10.0
	第2の記録層	36.0	54.0	10.0
	第1の記録層	36.0	54.0	10.0
10 (1)	第4の記録層	36.0	54.0	10.0
	第3の記録層	36.0	54.0	10.0
	第2の記録層	38.0	51.0	11.0
	第1の記録層	38.0	51.0	11.0
10 (2)	第4の記録層	32.0	60.0	8.0
	第3の記録層	34.0	57.0	9.0
	第2の記録層	36.0	54.0	10.0
	第1の記録層	38.0	51.0	11.0

表1において、下保護層とは、各情報層において記録層からみてレーザー光入射側に位置する保護層を指し、上保護層とは、記録層からみてレーザー入射側と反対側に位置する保護層を指す。ここで、媒体サンプル(1)は、図1に示す構成と全く同じとした。媒体サンプル(2)は、第3の情報層3にも、保護層303のレーザー光入射側と反対側にAg-Pd-Cuからなる反射層を膜厚10nmで設けた。なお、媒体サンプル(2)は、第3の情報層3に反射層を設けた以外の構成については、図1に示す構成と同様とした。

表1において、n<sub>aj</sub>及びk<sub>aj</sub>は、記録層がas depo.状態のときのそれぞれ屈折率及び消衰係数であり、n<sub>cj</sub>及びk<sub>cj</sub>は、記録層が結晶状態のときのそれぞれ屈折率及び消衰係数である。記録層の複素屈折率の測定は、石英基板上に、記録層を成膜する工程と全く同一の成膜条件で薄膜を作製したサンプルを用いて、分光器により行った。結晶状態での複素屈折率の測定は、このサンプルを、記録層が結晶状態となる所定の温

度までアニールした後、同様に分光器を用いて行った。

各媒体サンプルにおける第1～第4の記録層102、202、302、402の複素屈折率はそれぞれ表2に示す通りである。媒体サンプル(1)では、第1の記録層102と第2の記録層202とが同じ組成にて形成され、第3の記録層302と第4の記録層402とが同じ組成にて形成されている。媒体サンプル(2)では、第1～第4の記録層102、202、302、402全てが互いに異なる組成を用いている。比較のために示した媒体サンプル(0)では、第1～第4の記録層102、202、302、402全てが同じ複素屈折率を有する同一組成の材料で形成されている。

保護層の膜厚は、全ての情報層からの信号の反射率レベルがほぼ同等となるように調整し、この調整が可能な範囲内でできる限り情報層の透過率を大きく、かつ記録・未記録状態間での透過率差が小さくなるように設計した。

また、表2において、Ra、Rcは記録層がそれぞれas depo.状態、結晶状態のときの反射率であり、Ta、Tc(TAj、TBjに対応する。)は記録層がそれぞれas depo.状態、結晶状態のときの透過率である。Ra-Rcを△Rとした。Ra、Rcの測定は各情報層を基板上に単独で成膜したサンプルを用いて評価ドライブにより行い、Ta、Tcの測定は同様に単独で成膜したサンプルを用いて分光器により行った。情報層の結晶部分の作製は、初期化装置を用いて適正な条件でレーザー光を照射することにより行った。

また、表1において、eff.Ra、eff.△Rは、4層の情報層を積層した状態で対象となる情報層にレーザー光を照射した時の、評価ドライブで測定したas depo.状態の反射率、及びas depo.状態と結晶状態での反射率差である。この結果によれば、4層の情報層を積層した状態で、4

つの情報層からほぼ同等レベルの反射率と、反射率差が得られていることがわかる。

媒体サンプル(0)～(2)の全てについて、光透明層5、中間層901、902、903の厚さは、それぞれ $60\text{ }\mu\text{m}$ 、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、 $18\text{ }\mu\text{m}$ となるように作製した。

保護層101、103、201、203、301、303、401、403を成膜する際には、Arガスを全圧が $0.13\text{ Pa}$ となるように供給し、陰極にRF $5.10\text{ W/cm}^2$ のパワーを投入して行った。反射層404を成膜する際は、Arガスを全圧 $0.13\text{ Pa}$ になるように供給し、DC $4.45\text{ W/cm}^2$ のパワーを投入して行った。第1～第4の記録層102、202、302、402を成膜する際は、ターゲットとしてTe:Pd=80:20の原子比のものを用いて、Arと酸素の混合ガスを全圧が $0.13\text{ Pa}$ となるように供給し、陰極にDC $1.27\text{ W/cm}^2$ のパワーを投入して行った。

媒体サンプル(1)、媒体サンプル(2)においては、第1～第4の記録層102、202、302、402を成膜する際の成膜ガス中のArと酸素の比を変化させることにより、各記録層の組成の調整を行った。具体的には、媒体サンプル(1)の第1、第2の記録層については、成膜ガス中のArガスと酸素ガスの流量を、それぞれ $4.2 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$  ( $25\text{ sccm}$ ) と  $2.7 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$  ( $16\text{ sccm}$ ) とし、第3、第4の記録層についてはそれぞれ $4.2 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$  ( $25\text{ sccm}$ ) と  $3.7 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$  ( $22\text{ sccm}$ ) とした。媒体サンプル(2)についても同様に、Arガスの流量を $4.2 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$  ( $25\text{ sccm}$ ) で一定とし、酸素ガス流量を第1、第2、第3、第4の記録層について、それぞれ $2.7 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$  ( $16\text{ sccm}$ )、 $3.7 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$  ( $22\text{ sccm}$ )、 $4.0 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$

$\text{m}^3/\text{s}$  (24 sccm)、 $4.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$  (26 sccm)とした。媒体サンプル(0)については、第1～第4の記録層全てについて、Arガス流量を $4.2 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$  (25 sccm)、酸素ガス流量を $3.7 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$  (22 sccm)とした。上記のように  
5 作製した記録層は、酸素流量が多くなるほど膜中に取り込まれる酸素量が多くなる（酸素原子含有濃度が大きくなる）ことをXMA（X線マイクロアナライザ）法により確認した。

信号の記録再生を行う際は、波長405 nmのレーザー光を用い、対物レンズの開口数を0.85とした。信号の変調方式は1-7PP変調  
10 を用い、2Tマーク長を0.159 μm、ディスク回転速度を線速5.28 m/sとした。

手前に位置する情報層の透過率差が与える影響の評価は、以下のように行った。まず、第1の情報層1の半径位置の広い範囲（例えば半径25 mm～35 mmの全域）にトラックの半周だけ信号を記録し、次に第15 第1の情報層1にこの記録がなされている半径位置（例えば先の場合で30 mm）で第2の情報層2に記録を行った。図4に、このとき第2の情報層2を再生した際の信号のエンベロープを示す。図4に示すように、第1の情報層が記録状態か未記録状態かによって再生信号のエンベロープの振幅が変動する。これは、第1の情報層が記録状態と未記録状態と  
20 で透過率が異なるため、第1の情報層1を通して第2の情報層2を再生した際の光量が異なるからである。ここでは、エンベロープの変動率( $V_H - V_L$ )/ $V_H$ を求めることにより、第1の情報層1の透過率差を評価した（但し、 $V_H$ は信号振幅の最も高いレベル、 $V_L$ は信号振幅の最も低いレベルである）。第3の情報層3を評価する際には、同様にしてトラックの1/4に第1、第2の情報層ともに記録済みの領域、別の1/4に第1の情報層1が記録済みで第2の情報層2が未記録状態の領域、別の1  
25

4に第1の情報層1が未記録で第2の情報層2が記録済みの領域、別の1／4に第1、第2の情報層とともに未記録状態の領域を作製し、この後に第3の情報層3に記録を行った。変動率についてはエンベロープの変動が最大であった場合の変動率を示す。第4の情報層4については、5 同様に1／8ずつ、第1から第3の情報層が記録済み・未記録状態の全ての状態が網羅されるように記録を行った後、記録を行い、エンベロープの最大の変動率を測定した。

このとき同時に、全ての情報層について再生信号のエラーレートを測定した。

10 表3に、以上の全ての媒体サンプルの全ての情報層を評価した結果を示す。

(表3)

媒体番号	情報層番号	変動率	エラーレート
(0)	4	×	×
	3	×	×
	2	×	×
	1	◎	◎
(1)	4	○	○
	3	◎	◎
	2	◎	◎
	1	◎	◎
(2)	4	◎	◎
	3	◎	◎
	2	◎	◎
	1	◎	◎

25

ここで、変動率については、5%より小さい場合を◎、5%以上で1

0 %より小さい場合を○、それ以外を×として示した。エラーレートについては、 $1 \times 10^{-4}$ より小さい場合を◎、 $1 \times 10^{-4}$ 以上 $1 \times 10^{-3}$ より小さい場合を○、それ以外を×として示した。

表2によると、媒体サンプル(1)、(2)では比較例となる媒体サンプル(0)に比べてエラーレートが改善されている。これは媒体サンプル(1)、媒体サンプル(2)では、より手前に位置する情報層が記録時と未記録時での透過率差が小さいため、エンベロープの変動率が低く、エラーレートが小さくなるためであると考えられる。

なお、記録・未記録状態間の透過率差は小さいものの、as depo.部と結晶部との平均透過率 $(T_a + T_c) / 2$ が50%よりも小さい情報層を第1～第3の情報層1～3として作製した場合、エンベロープの変動率は小さいが、奥に位置する情報層ほどエラーレートが大きくなつた。これは、手前の情報層の透過率が低いために、奥の情報層を記録再生した際に十分なレーザー光量を得ることができないためであると考えられる。

なお、記録層に含まれるPd原子含有濃度を変化させても透過率差を小さくすることができ、酸素原子含有濃度を変化させた時と同様の効果が得られた。

### (実施例2)

実施例2では、図2に示した光学情報記録媒体を作製した。本実施例の光学情報記録媒体においては、第1及び第2の記録層102、202と共にTe-O-Pdの追記型の材料で形成し、組成比を変化させることにより各情報層の透過率差を調整した。

本実施例の光学情報記録媒体の作製方法は以下のとおりである。

基板5として厚さ1.1mm、直径120mmのディスク状ポリカーボネート板を用い、表面にスパイラル状の幅0.16μm、溝のピッチ

が0.32μm、深さ20nmの溝を形成した。基板5の溝が形成された表面上に、スパッタリング法により第2の情報層12を反射層204側から形成した。

反射層204は、Al-Crを用いて形成し、厚みを40nmとした。  
5 保護層203は、ZnSにSiO<sub>2</sub>を混合した材料(ZnS:80mol%、SiO<sub>2</sub>:20mol%)を用いて形成し、厚みを17nmとした。第2の記録層202は、Te-O-Pd(Te:30.0at%，O:65.0at%，Pd:5.0at%)を用いて形成し、厚みを30nmとした。具体的には、Te-Pd(Te:90at%，Pd:10at%)のターゲットを用い、成膜ガスにはArガスと酸素ガスとの混合ガスを用いた。Arガスと酸素ガスとの流量は、それぞれ、4.2×10<sup>-7</sup>(25sccm)と×4.7×10<sup>-7</sup>(28sccm)とした。  
10 保護層201は保護層203と同様に形成し、厚みを6nmとした。

次に、中間層901を、厚み25μmで形成した。具体的には、保護  
15 層201上に紫外線硬化樹脂を塗布し、基板5と同様の溝を表面に転写して硬化させることにより形成した。

次に、第1の情報層11を反射層104側から形成した。反射層104は、Ag-Pd-Cuを用いて形成し、厚みを10nmとした。保護層103は、Zr-Si-Cr-OにLaFを混合した材料を用いて形成し、厚みを15nmとした。第1の記録層102は、Te-O-Pd(Te:36.7at%，O:53.0at%，Pd:10.3at%)を用いて形成し、厚みを10nmとした。具体的には、Te-Pd(Te:8.0at%，Pd:20at%)のターゲットを用い、成膜ガスにはArガスと酸素ガスとの混合ガスを用いた。Arガスと酸素ガスとの流量は、それぞれ、4.2×10<sup>-7</sup>(25sccm)と3.3×10<sup>-7</sup>(20sccm)とした。  
25 保護層101は、第2の情報層12の保護

層 201、202 と同様に形成し、厚みを 22 nm とした。

以上のように、本実施例の光学情報記録媒体は、第 1 の記録層 102 の方が第 2 の記録層 202 よりも膜中における酸素原子含有濃度が小さく、かつ Pd 原子含有濃度が多くなった。このような光学情報記録媒体において、  
5 実施例 1 の場合と同様に光学特性を測定し、さらに再生信号のエンベロープ及びエラーレートを測定して評価した。その結果、第 1 の情報層 11 における記録・未記録状態間の透過率差を関係式（1）を満たすように小さくでき、エンベロープの変動率及びエラーレートを小さく抑えることができた。

10 以上より、手前に位置する情報層の記録層の複素屈折率を調節して、この記録層が記録及び未記録状態であるときの手前の情報層の透過率差を 10 % 以下とすることにより、奥の情報層を記録再生する際に正確な信号を得ることが可能となることが確認された。

## 15 産業上の利用の可能性

本発明の光学情報記録媒体とその製造方法によれば、複素屈折率の異なる材料を多層情報層の記録層に用いることによって、レーザー入射側に位置する情報層の記録状態と未記録状態との透過率差を調節することが可能となり、多層の情報層への記録再生を正確に行うことが可能となる。  
20 これにより、さらに大容量の光学情報記録媒体を提供できる。また、追記型の記録層は透過率を非常に高く設計できるものが多く、多層の情報層を積層することが可能となる場合が多い。このため、本発明の光学情報記録媒体は、追記型の記録層を含む光学情報記録媒体に好適に用いられる。

## 請求の範囲

1. 基板と、前記基板上に設けられた少なくともm層（mは、2以上の整数である。）の情報層とを含む光学情報記録媒体であって、  
5 前記m層の情報層は、それぞれ、光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化する記録層を含んでおり、  
前記m層の情報層をレーザー光入射側から第1～第mの情報層とした場合において、第jの情報層（jは、 $1 \leq j \leq m - 1$ を満たす整数である。）に含まれる記録層を第jの記録層とし、前記第jの記録層が状態  
10 Aであるときの前記第jの情報層の透過率をTAj（%）、前記第jの記録層が状態Bであるときの前記第jの情報層の透過率をTBj（%）  
とすると、第jの情報層は、  
$$0 \leq |TAj - TBj| / (TAj, TBj)_{max} \leq 0.10$$
  
（但し、(TAj, TBj)maxとは、TAjとTBjのうち大きい  
15 方の値のことである。）  
の関係を満たし、  
第1～第m-1の記録層のうち少なくとも1つの記録層は、第mの情報層に含まれる第mの記録層とは複素屈折率（屈折率をn、消衰係数をkとしたときのn - ik）が異なる材料にて形成されていることを特徴  
20 とする光学情報記録媒体。
2. 第mの記録層が前記状態Aであるときと前記状態Bであるときとの屈折率の差をΔnm、消衰係数の差をΔkm、第jの記録層が前記状態Aであるときと前記状態Bであるときとの屈折率の差をΔnj、消衰係数の差をΔkjとすると、第1～第m-1の情報層のうち少なくとも一つの情報層が、  
25 
$$|\Delta nm| + |\Delta km| > |\Delta nj| + |\Delta kj|$$

の関係を満たす請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

3. 第 j の情報層が、

$$(T A_j + T B_j) / 2 \geq 5.0$$

の関係をさらに満たす請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

5 4. 第 1 ~ 第 m の記録層のうち少なくとも一つが酸化物を含む請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

5. 第 1 の記録層が酸化物を含む請求の範囲 4 に記載の光学情報記録媒体。

10 6. 第 1 ~ 第 m の記録層のうち少なくとも一つが、 Te - O - M (M は、 金属元素、 半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。) を含む請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

7. 第 1 ~ 第 m の記録層の全てが Te - O - M を含む請求の範囲 6 に記載の光学情報記録媒体。

15 8. 第 1 ~ 第 m の記録層のうち少なくとも一つは、他の記録層のうち少なくとも一つと、酸素原子含有濃度が異なる請求の範囲 7 に記載の光学情報記録媒体。

9. 第 1 ~ 第 m の記録層においては、よりレーザー光入射側に近い位置に配置された記録層ほど酸素原子含有濃度が小さい請求の範囲 8 に記載の光学情報記録媒体。

20 10. 第 1 の記録層の M 原子含有濃度は、第 2 ~ 第 m の記録層における M 原子含有濃度よりも大きい請求の範囲 6 に記載の光学情報記録媒体。

11. 第 1 ~ 第 m の記録層のうち少なくとも一つが、 Sb - O, Sb - Te - O, Ge - O, Sn - O, In - O, Zn - O, Ga - O, Mo - O, W - O 及び Ti - O から選ばれる少なくとも一つを含む請求の

範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

1 2 . mが4以上である請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

1 3 . mが4であり、

(T A 1 + T B 1) / 2 ≥ 8 0 、かつ、

5 (T A 2 + T B 2) / 2 ≥ 7 0 、かつ、

(T A 3 + T B 3) / 2 ≥ 7 0

の関係を満たす請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

1 4 . 第1～第mの記録層の厚さが80nm以下である請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

10 1 5 . 光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を可逆的に変化し得る記録層を含む情報層がさらに設けられた請求の範囲 1 に記載の光学情報記録媒体。

1 6 . 基板上に複数の情報層が設けられた光学情報記録媒体を製造する方法であつて、

15 光学的に互いに異なる状態Aと状態Bとの間を非可逆的に変化し得る記録層を含む情報層を形成する工程を少なくともm工程（mは、2以上の整数である。）含み、

前記m工程において形成される情報層をレーザー光入射側から第1～第mの情報層とした場合において、レーザー光入射側からj番目に配置

20 されている情報層を第jの情報層（jは、 $1 \leq j \leq m - 1$ を満たす整数である。）、前記第jの情報層に含まれる記録層を第jの記録層とし、前記第jの記録層が状態Aであるときの前記第jの情報層の透過率をTAj（%）、第jの記録層が状態Bであるときの第jの情報層の透過率をTBj（%）とすると、第jの情報層が、

25  $0 \leq |T A j - T B j| / (T A j, T B j)_{max} \leq 0.10$

（但し、(TAj, TBj)maxとは、TAjとTBjのうち大きい

方の値である。)

の関係を満たすように、第1～第m-1の記録層のうち少なくとも1つの記録層を、第mの情報層に含まれる第mの記録層の材料とは複素屈折率（屈折率をn、消衰係数をkとしたときの $n - ik$ ）が異なる材料にて形成することを特徴とする光学情報記録媒体の製造方法。

17. 前記m工程のうち少なくとも1つの工程において、少なくともTe及びM（Mは、金属元素、半金属元素及び半導体元素から選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料である。）を含むターゲットと、少なくとも酸素ガスを含む成膜ガスとを用いて、反応性スパッタリングにより、Te-O-Mを含む追記型の記録層を作製する請求の範囲16に記載の光学情報記録媒体の製造方法。

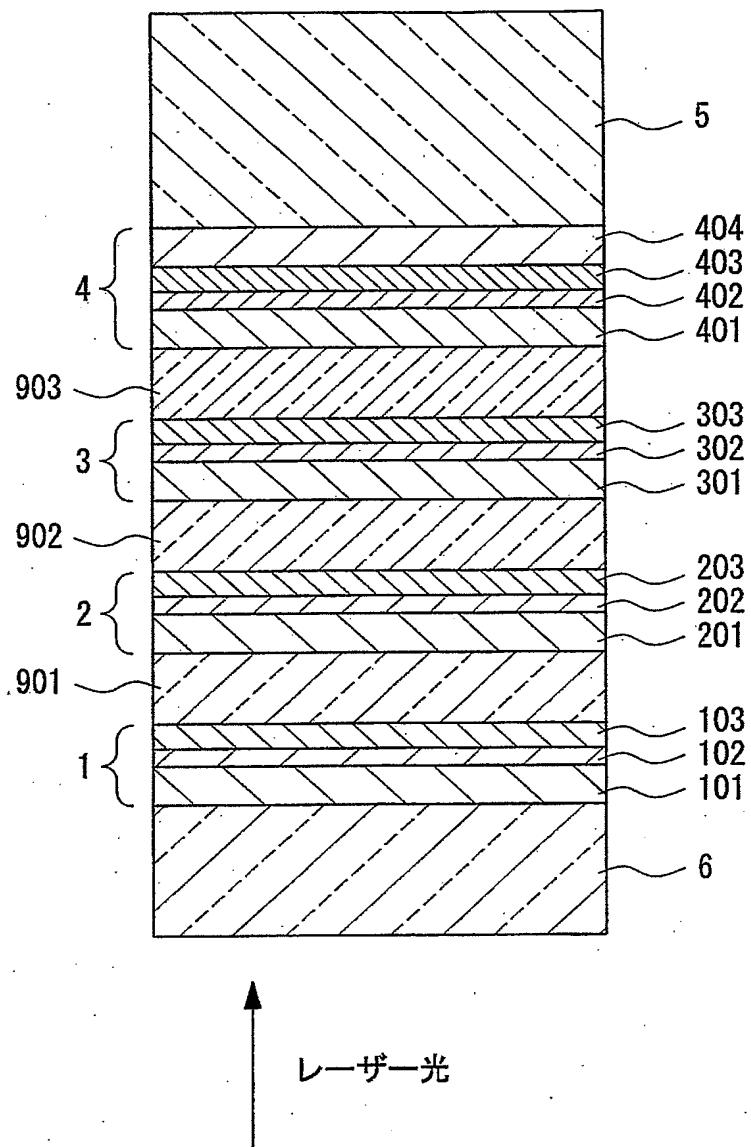


FIG. 1

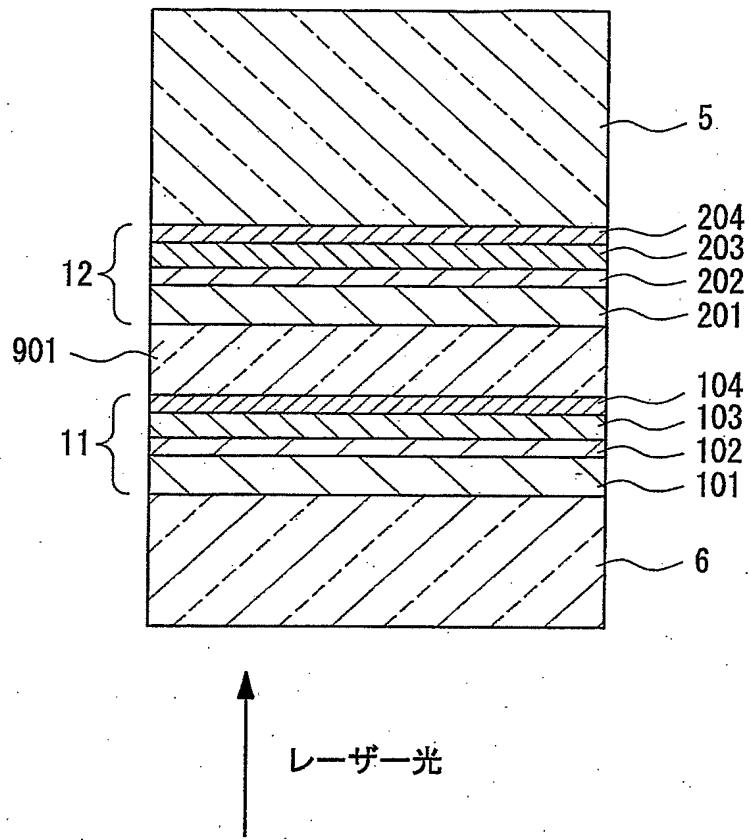


FIG. 2

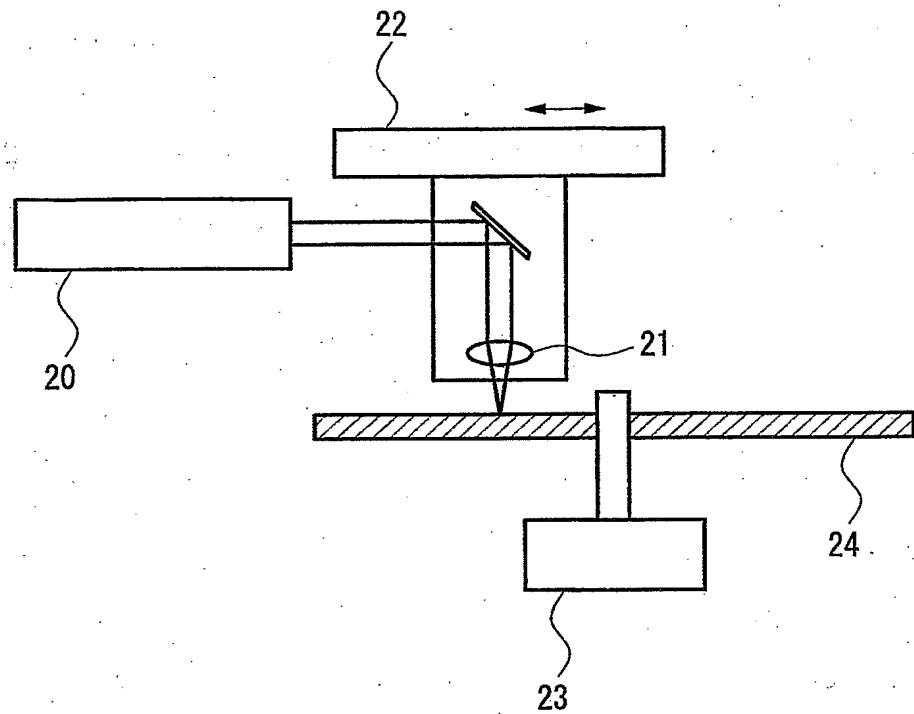


FIG. 3

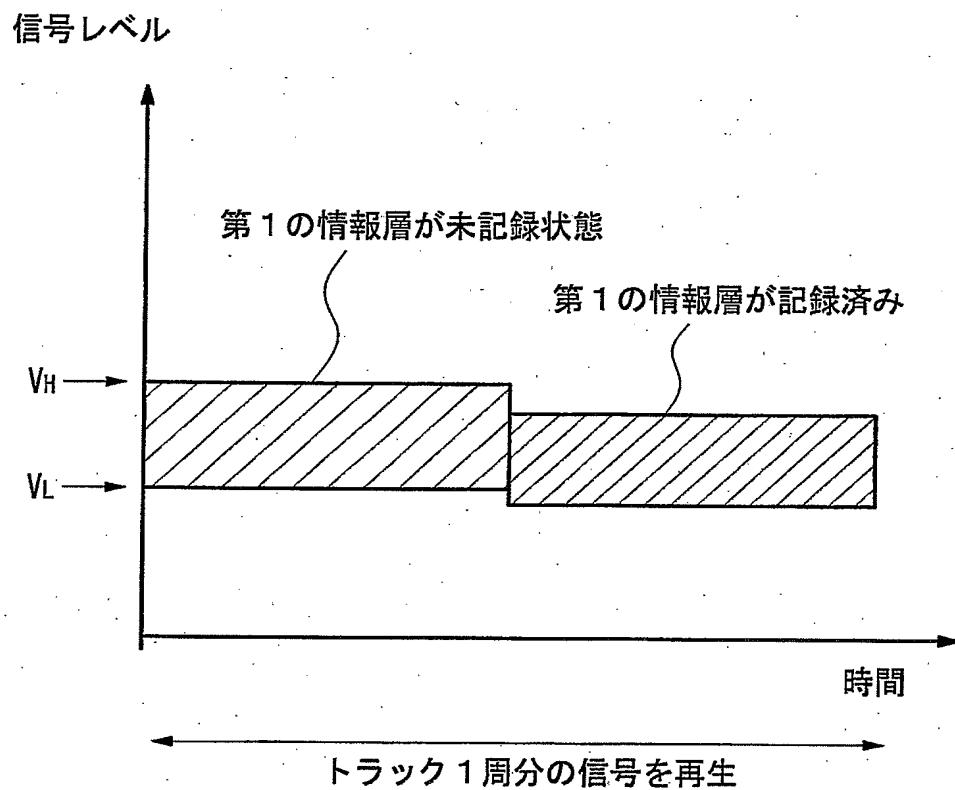


FIG. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11809

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> G11B7/24, 7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G11B7/24, 7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-133712 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Full text; all drawings & EP 1180767 A2	1-17
A	JP 2002-251778 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Full text; all drawings & EP 1215669 A2	1-17
A	JP 2002-230828 A (Pioneer Electronic Corp.), 16 August, 2002 (16.08.02), Full text; all drawings & EP 1229528 A2	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 November, 2003 (19.11.03)

Date of mailing of the international search report  
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/11809

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-235733 A (Sony Corp.), 29 August, 2000 (29.08.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-17

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/11809

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1. 7 G11B 7/24, 7/26

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1. 7 G11B 7/24, 7/26

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-133712 A (松下電器産業株式会社) 2002. 05. 10 全文、全図 & EP 1180767 A2	1-17
A	JP 2002-251778 A (松下電器産業株式会社) 2002. 09. 06 全文、全図 & EP 1215669 A2	1-17
A	JP 2002-230828 A (パイオニア株式会社) 2002. 08. 16 全文、全図 & EP 1229528 A2	1-17

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

19. 11. 03

## 国際調査報告の発送日

09.12.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

日下 善之

5D 3045



印

電話番号 03-3581-1101 内線 3550

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-235733 A (ソニー株式会社) 2000.08.29 全文、全図 (ファミリーなし)	1-17